

1/7/9

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007903314

WPI Acc No: 1989-168426/198923

**Polymerisable seal-securing compsn. for nuts, bolts etc. - contains  
binder, poly(meth)acrylate, initiator, catalyst and filler**

Patent Assignee: THREE BOND CO LTD (TOKT )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1108284	A	19890425	JP 87266128	A	19871021	198923 B
JP 2696515	B2	19980114	JP 87266128	A	19871021	199807

Priority Applications (No Type Date): JP 87266128 A 19871021

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 1108284	A		6		
------------	---	--	---	--	--

JP 2696515	B2		5	C09J-004/02	Previous Publ. patent JP 1108284
------------	----	--	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 1108284 A

The compsn. comprises polymerisable poly(meth)acrylate, polymerisation initiator, a polymerisation catalyst, a binder of (meth)acrylic ester polymer, and a filler. The viscosity of the polymerisable poly(meth)acrylate is up to 100 c.p.s. The poly(meth)acrylate, the initiator or the catalyst are sealed in capsules.

Suitable poly(meth)acrylate is methyl(meth)acrylate, ethyl(meth)acrylate, etc. Initiators include benzoyl peroxide, 2, 5-dimethylhexane, 2, 5-dihydroperoxide, etc.

USE/ADVANTAGE - Prevents loosening of bolts, nuts, flanges, couplings, valves, elbows, etc. The compsn. is precoated onto the threads in place of clamping or locking parts prior to the application of them. Formation of shavings of the coatings when applied is eliminated, due to the use of microcapsules.

発明の数 1 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願昭62-266128	(73)特許権者	999999999 株式会社スリーボンド 東京都八王子市狭間町1456
(22)出願日	昭和62年(1987)10月21日	(72)発明者	野口 勲 東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリーボンド内
(65)公開番号	特開平1-108284	(72)発明者	山崎 正弘 東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリーボンド内
(43)公開日	平成 1 年(1989) 4 月25日	(72)発明者	富原 建一 東京都八王子市狭間町1456 株式会社スリーボンド内
前置審査		審査官	關 政立
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 重合性封着組成物

1

(57)【特許請求の範囲】

1. (a) エポキシアクリレートとグリシジル (メタ) アクリレートを組み合わせた混合物100重量部、

(b) 重合開始剤0.01~10重量部、

(c) 重合触媒0.1~10重量部、

(d) (メタ) アクリル酸エステルポリマーからなるバインダー

(e) 充填剤

上記 (a) ~ (e) からなり、さらに (a) 成分及び

(b) 成分又は (a) 成分及び (c) 成分を共にマイクロカプセルに封入した重合性封着組成物において、前記

(a) 成分のJIS K7117の測定法による23℃における粘度は10~100cpsであり、さらに、(d) 成分と (e) 成分の配合量が前記マイクロカプセル100重量部に対しそれぞれ、15~20重量部、10~25重量部であることを特徴

10

2

とする重合性封着組成物。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明はボルト、ナット等のネジ山を有する締め付け具の螺合部に予めコーティングし、この螺合部の締め付け操作時にマイクロカプセルを破壊させて接着シール性を生じさせるプレコート型の重合性封着組成物に関する。

(従来の技術)

ボルト、ナット等の螺合部に予めコーティングし螺合時に接着シール性を生じさせるプレコート型の重合性封着組成物は、一般にバインダーに液状の重合性封着組成物を相溶させてなり、この組成物を被着部に塗布した後乾燥して溶剤を揮散させて乾燥被膜を形成して被着部に固定させる。このような重合性封着組成物としては、例

えば、エポキシ樹脂であれば主剤又は硬化剤の何れかをマイクロカプセルに内包して使用したり、アクリル系の樹脂であればレドックス触媒系の重合開始剤の一成分をマイクロカプセルに内包して含有させてバインダー中に分散又は相溶させたものが知られている（特開昭50-151220号、特開昭57-192476号、特開昭53-131566号、特開昭60-63266号、特公昭52-46339号、時公昭53-18079号等の記載を参照）。

（発明が解決しようとする問題点）

上記した従来の重合性封着組成物は、ボルト、ナット等のネジ部にプレコートして使用すると、ねじ込んだ際に組成物の乾燥被膜が削りカス状になってネジ部から出てきて周辺部に飛散したり付着する。その結果、例えば、このプレコートされたボルト、ナット等を電子部品の摺動部や精密部品等を使用すると、機器類の作動不良、ノイズの発生、スイッチ等の通電不良等の原因となる。また、従来の重合性封着組成物は、封着力に大きなバラツキを有すると共に、封着力が液状封着剤よりも劣るという欠点がある。

（問題点を解決するための手段）

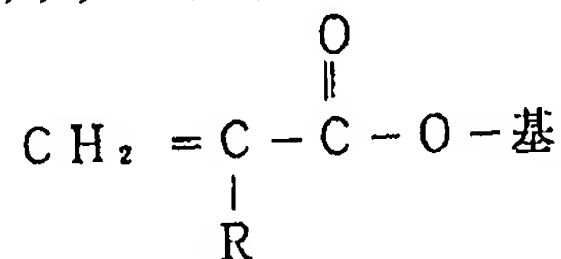
上記の問題点を解決するために本発明の重合性封着組成物は、

- （a）エポキシアクリレートとグリシジル（メタ）アクリレートを組み合わせた混合物100重量部、
- （b）重合開始剤0.01～10重量部、
- （c）重合触媒0.1～10重量部、
- （d）（メタ）アクリル酸エステルポリマーからなるバインダー
- （e）充填剤

上記（a）～（e）からなり、さらに（a）成分及び（b）成分又は（a）成分及び（c）成分を共にマイクロカプセルに封入した重合性封着組成物において、前記（a）成分のJIS K7117の測定法による23℃における粘度は10～100cpsであり、さらに、（d）成分と（e）成分の配合量が前記マイクロカプセル100重量部に対しそれぞれ、10～20重量部、10～25重量部であるようにした。

本発明の重合性封着組成物に含有されるマイクロカプセルは、（a）成分と（b）成分又は（a）成分と

（c）成分を封入するこの（a）成分はエポキシアクリレートとグリシジル（メタ）アクリレートを組み合わせた混合物であり、エポキシアクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートは、



（Rは-H又は-CH<sub>3</sub>）を分子中に1個又は2個以上有する化合物である。具体的には、グリシジル（メタ）ア

クリレート、水素化ビスフェノールA等のポリオール、ジ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレートが挙げらる。これらのエポキシアクリレートグリシジル（メタ）アクリレートを組み合わせた混合物は二種以上を組合せた混合物として使用することができる。その理由は、（メタ）アクリロイル基を1個又は2個以上有する化合物のうち、グリシジルメタクリレートエステル系のものを使用すると特に封着力が強化されるからである。

更に、この（a）成分のJIS K7117で規定された回転粘度形を使用して23℃において測定された粘度を10～100cpsにすることにより、本発明組成物を塗布したねじ山締め付け具の螺合部を締め付けた際に発生する組成物の乾燥被膜が削りカス状となって螺合部の外にはみ出す

（以下これを「削りカスの発生」と称す）のを抑えると共に、ボルト、ナット等のねじ山締め付け具の締め付け操作時にマイクロカプセルが破壊した際にマイクロカプセル内のモノマーが十分に拡散し、封着性を向上させるために必要である。従って、高粘度のエポキシアクリレートを使用する場合には希釈剤等を混合して粘度を下げて使用することが必要である。

（b）成分の重合開始剤としては、有機過酸化物が好ましいが、レドックス系の重合開始剤を使用する場合には特にこのかぎりではない。

この場合、有機過酸化物としては、例えば、酸化ペンゾイル、2,5-ジメチルヘキサン、2,5-ジハイドロパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、t-ブチルパーオキシマレイックアシッド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキサン等が挙げられ、これらの重合開始剤は単独で或いは二種以上を組合せた混合物として使用することができる。本発明において使用される重合開始剤は、前記の（a）成分と共にマイクロカプセル中に封入されるか或いは下記の（c）成分である重合触媒が（a）成分と共にマイクロカプセル中に封入される場合にはマイクロカプセル中に封入しないで配合されるが、その際の重合開始剤の配合割合は、

（a）成分100重量部に対して0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部である。

（c）成分の重合触媒は上記の重合開始剤との組合せで適宜選択して使用されるが、例えば、ナフテン酸コバルト等の有機金属類、ジメチルアニリン、ジメチル-p-トルイジン等の三級アミン類、チオ尿素、エチレンチオ尿素等の有機チオ尿素類、その他還元剤として作用する多くの有機化合物が挙げられ、これらの重合触媒は単独で或いは二種以上を組合せた混合物として使用することができる。本発明において使用される重合触媒は、前記の（a）成分と共にマイクロカプセル中に封入されるか或いは上記の（b）成分である重合開始剤が（a）成分と共にマイクロカプセル中に封入される場合にはマイク

ロカプセル中に封入しないで配合される。この重合触媒の配合割合は、前記の (a) 成分100重量部に対して0.1～10重量部であり、バインダー中に溶解又は分散した形で配合される。尚、上記のマイクロカプセル中には、

(a) 成分の安定性を維持するための禁止剤として例えば、ハイドロキノン、4-メトキシフェノール、2,6-ジターシャリーブチル- $p$ -クレゾール等を適宜配合することができる。また、上記のマイクロカプセルの粒径は、削りカスの発生を抑えると同時にマイクロカプセル自体の強度を保持する上で $10\mu\sim 3000\mu$ 、好ましくは $50\mu\sim 300\mu$ が適当である。このマイクロカプセルは、例

えばコアセルベーション法により製造される。  
本発明組成物中に含有されるバインダーは、(メタ)アクリル酸ポリマーであればよく、単独の(メタ)アクリル酸ポリマーであっても、異種の(メタ)アクリル酸ポリマーからなる共重合性ポリマーであってもよい。前者の単独の(メタ)アクリル酸ポリマーとしては、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステルホモポリマーが挙げられ、更に具体的にはBR-85(三菱レーヨン社製、商品名)が挙げられる。また、後者の異種の(メタ)アクリル酸ポリマーからなる共重合性ポリマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチルと(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸メチルと(メタ)アクリル酸フェニルとの共重合ポリマー等が挙げられ、好ましくはメタクリル酸メチルとメタクリル酸エチルとの共重合ポリマーであり、更に具体的にはBR-95(三菱レーヨン社製、商品名)等が挙げられる。これらのバインダーは単独で或いは二種以上を組合せた混合物として使用することができる。上記のバインダーの配合割合は、マイクロカプセル100重量部に対して10～25重量部が好ましく、10重量部よりも少ないと接着力が低下することがあり、25重量部よりも多いと削りカスが発生することがある。さらに、もっとも好ましい範囲は、15～20重量部である。

更に本発明の組成物中に含有される(e)成分である充填剤は、耐熱性の向上及び本発明の組成物をネジ等の螺合部に塗布して螺合した際にマイクロカプセルの破壊を促す等の目的で配合される。この充填剤の具体例としては、シリカ粉、炭カル、タルク、珪燥土、クレー等の無機充填剤が挙げられ、これらの充填剤は一種類を単独で或いは二種以上を組合せた混合物として使用することができる。この充填剤の配合割合は、マイクロカプセル100重量部に対して10～30重量部が好ましく、この場合、10重量部よりも少ない場合にはマイクロカプセルを破壊し難くなることがあり、30重量部よりも多いと削りカスが発生することがある。さらに、もっとも好ましい範囲は10～25重量部である。

本発明の重合性封着組成物には、例えば、着色剤、潤滑剤、可塑剤等を適宜配合することができる。

本発明の重合性封着組成物は、ねじ山を有するねじ山締め付け部材のねじ山に塗布して使用され、この締め付け部材としては、ボルト、ナットその他特殊締め具等、フランジ、カップリング、バルブ等のパイプ器具、T字パイプ、エルボー等が挙げられる。また、本発明の組成物は締め付け部材の螺合部全体に塗布してその螺合部を接着シールする他、螺合部の少なくとも一部に塗布することにより締め付け部材が圧力又は振動により生じる緩みを防止する目的で使用される。

(実施例1、2、4)

第1表及び下記に示す成分及び配合割合でマイクロカプセル、バインダー、充填剤、重合触媒をマイクロカプセルとバインダーと充填剤と重合触媒との総重量に対して2倍の重量の混合溶剤(トルエンとトリクロルエチレン)に各々溶解して液状組成物(試料N0.1、2、4)を調製した。次にこの調製液を、軟鋼ボルト(直径10mm)のネジ部に試料N0.1、2、4液状組成物を塗布し、常温にて溶剤を揮散させて乾燥被膜を形成し、実施例1、2、4のプレコートボルトを得た。

また、マイクロカプセルは第2表に示す組成、配合割合、粘度、粒径を有するもので、コアセルベーション法により製造したもの(試料A～試料B)を用いた。即ちこのマイクロカプセルを製造するには、まず、純水300gを50℃に保ちながらNaOHでPHを9.1に調整し、ゼラチン12gとアラビアゴム12gを乳化剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等)1gを使用しながら混入する。次にその中に芯物質となるエポキシアクリレートとグリシジルメタクリレートの混合物(開始剤を含有する)100gを攪拌しながら添加し乳化する。続いて純水と酢酸水溶液でPHを4.1に調整した後、ゆっくりと攪拌しながら5℃とする。その後、グルタルアルデヒドを添加してカプセル壁膜を硬化させ、乾燥させてマイクロカプセルを得た。

(比較例3、5～10、11～12)

実施例と同様に第1表及び下記に示す成分及び配合割合でマイクロカプセル、バインダー、充填剤、重合触媒をマイクロカプセルとバインダーと充填剤と重合触媒との総重量に対して2倍の重量の混合溶剤(トルエンとトリクロルエチレン)に各々溶解して液状組成物(試料N0.3、5～10、11～12)を調製した。得られた各々の液状調製液を軟鋼ボルト(直径10mm)のネジ部に試料N0.3、5～10、11～12の液状組成物を各々塗布し、常温にて溶剤を揮散させて乾燥被膜を形成して比較例3、5～10、11～12のプレコートボルトを得た。

尚、実施例1、2、4、比較例3、5～8については、

バインダー: MMA・EMA共重合体(BR-95, 三菱レーヨン製)、

充填剤 : タルク

重合触媒 : チオサリチル酸(2.5重合部)及び0-ース

ルホベンズイミド (2 重量部)

を用い、

比較例 9 ～ 10 については、

バインダー：メタクリル酸エステルホモポリマー (BR-85, 三菱レーヨン製)、

充填剤：炭酸カルシウム

重合触媒：チオサリチル酸 (2.5 重合部) 及び  $\alpha$ -フルホベンズイミド (2 重量部)

を用いた。

比較例 11 ～ 12 では、実施例 1、2、4 と同様に、  
バインダー：MMA・EMA 共重合体 BR-95 (三菱レーヨン製)、

充填剤：タルク

重合触媒：チオサリチル酸 (2.5 重合部) 及び  $\alpha$ -フルホベンズイミド (2 重量部)

を用いた。

また、マイクロカプセルは第 2 表に示す組成、配合割合、粘度、粒径を有するもので、実施例と同様の方法により製造したもの (試料 C ～ 試料 F) を用いた。

なお、粘度は JIS K7117 で規定された回転粘度形を用いて 23℃ において測定した。

第 1 表

試料 No	マイクロカプセル						バイン ダー (重量 部)	充填材 (重量 部)
	A	B	C	D	E	F		
実施 例	1	55					10	10
	2		55				10	10
	4		100				15	10
比較 例	3		100				5	10
	5		100				25	10
	6		100				15	30
	7			100			15	20
	8				100		20	20
	9	100					10	20
	10	100					10	20
	11				55		10	10
	12					55	10	10

第 2 表

	芯物質 (重量部)			芯物質 粘度 (cps)	重合開始 剤 (重量部)	マイクロ カプセル 粒径( $\mu$ )
	①	②	③			
A	40	60	—	30	2.0	125～210
B	30	70	—	50	2.0	125～210
C	—	—	100	10	2.0	125～210
D	—	—	100	10	2.0	125～210
E	20	80	—	110	2.0	125～210
F	10	90	—	230	2.0	125～210

なお、第 2 表中、

芯物質①：グリシジルメタアクリレート (プレノマー G、日本油脂製)

芯物質②：エポキシアクリレート (BPE2.6、新中村化学工業製)

芯物質③：ジシクロペンタニルアクリレート (FA-513M、日立化成製)

(評価試験)

実施例 1、2、4 及び比較例 3、5 ～ 12 で得たプレコートボルトを各々固定した後、これらのボルトに各々軟鋼ナット (内径 10mm) をフリーの状態に締め付けて螺合し、各々の螺合面間の状態について下記の試験を実施した。

削りカス発生の確認

実施例 1、2、4 及び比較例 3、5 ～ 12 で得たプレコートボルトを各々軟鋼ナット (内径 10mm) に螺合した後、エアートルクレンチ A-900 (日東製作所製) を用いてエア圧  $5\text{kg} \cdot \text{cm}^2$  で 10 回転させ、ボルト及びナットの螺合部より発生した削りカスの状態を目視にて確認し以下のように表示する。

◎ (全く認められない)

○ (極わずかししか認められない)

△ (多少認められる)

× (明らかに認められる)

一定時間経過後の破壊トルク (接着力) の測定

上記の削りカスの発生の確認試験に用いたボルトとナットを 25℃ 下で 12 時間放置した後、トルクレンチ (東日製作所製) にてナットを戻し方向に回転させ、ナットが動き出したときのトルク (破壊トルク) を測定した。

シーリング試験

M10 ボルト (直径 10mm) に実施例及び比較例で得た調製液 (試料 NO. 1 ～ 10, 試料 NO. 11 ～ 12) を各々塗布した後 24 時間養生し、 $180\Phi \times 20\text{mm}$  の Fe (SS41) 製のフランジに  $300\text{kg} \cdot \text{cm}^2$  のトルクにて締め付け、30 分経過後  $5\text{kg}/\text{cm}^2$  ままで加圧したときの漏れを測定した。

上記の各評価試験の結果を第 3 表に示す。



9  
第 3 表

NO.		削りカスの発生	破壊トルク kg・cm	シール性試験
実施例	1	◎	310	漏れなし
	2	◎	295	漏れなし
	4	◎	296	漏れなし
比較例	3	◎	255	漏れなし
	5	○	280	漏れなし
	6	○	291	漏れなし
	7	◎	232	漏れなし
	8	◎	235	漏れなし
	9	○	240	漏れなし
	10	○	290	漏れなし
	11	△	276	漏れなし
	12	×	253	漏れなし

(発明の効果)  
以上説明したように本発明の重合性封着組成物は、  
(a) エポキシアクリレートとグリシジル (メタ) アク

リレートを組み合わせた混合物と、(b) 重合開始剤と、(c) 重合触媒と、(d) (メタ) アクリル酸エステルポリマーからなるバインダーと、(e) 充填剤とを特定量で配合し、前記 (a) 成分の23℃における粘度は10~100cpsであり、この (a) 成分を前記重合開始剤又は重合触媒と共にマイクロカプセルに封入するようにしたので、例えば、ボルト、ナット等のネジ部にプレコートして使用しても、本発明組成物の乾燥被膜の削りカスが螺合部から押し出されて周辺部に飛散したり付着することがない。

また、本発明の重合性封着組成物は、封着力にバラツキがなく、優れた封着力を維持すると共に、振動等による締め付け部材の緩みを確実に防止する。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 昭60-7931 (J P, A)  
特開 昭61-296077 (J P, A)  
特開 昭60-63266 (J P, A)  
特開 昭52-52929 (J P, A)  
特公 昭51-26442 (J P, B1)